

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80473

(P2000-80473A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	Z
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
// C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-128901

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

(22) 出願日 平成11年5月10日 (1999.5.10)

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 藤田 隆

3/3 (1/1 PAJ) - (C) PAJ / JPO

PN - JP2000080473 A 20000321

AP - JP19990128901 19990510

PA - SANYO ELECTRIC CO LTD

IN - KURAMOTO KEIICHI; HIRANO HITOSHI; DOMOTO YOICHI; TARUI HISAKI

I - C23C16/26 ; C01B31/02

SI - C23C14/06

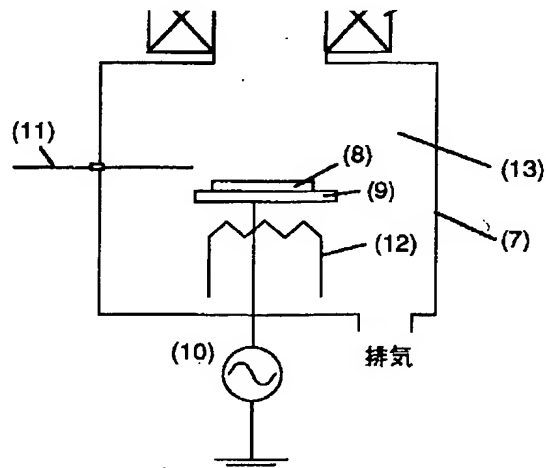
TI - CARBON FILM AND ITS FORMATION

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To improve film characteristics such as internal stress, hardness, wear resistance by executing plasma CVD by using gaseous hydrocarbon and rare gas of He, Ne, Zr, Kr, Xe or the like and, into the carbon film formed on a substrate, by incorporating rare gas atoms at a specified concn.

- SOLUTION: Into an amorphous carbon film partially contg. a crystal region according to need, at least one kind of atoms of He, Ne, Zr, Kr and Xe are incorporated at a concn. of 5 to 300 ppm. This film contains $\leq 30\%$ H, and, if required, Si, N, Ta, Ge, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru, O or the like is contained as well. This carbon film can be formed on a substrate applied with negative voltage of ≤ 100 deg.C by a plasma CVD method using rare gas and gaseous hydrocarbon. Moreover, on the part between the substrate and the carbon film, an intermediate layer composed of Si, Ti, Zr, Ge, Ru, Mo, W the mixture, oxide, nitride and carbide thereof or the like is formed by a sputtering method to enable the improvement of the adhesion of the carbon film.

ABV - 200006

ABD - 20000922



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80473

(P2000-80473A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	Z
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
// C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-128901

(71) 出願人 000001889

(22) 出願日 平成11年5月10日 (1999.5.10)

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 三上 隆

3/3 (1/1 PAJ) - (C) PAJ / JPO

PN - JP2000080473 A 20000321

AP - JP19990128901 19990510

PA - SANYO ELECTRIC CO LTD

IN - KURAMOTO KEIICHI; HIRANO HITOSHI; DOMOTO YOICHI; TARUI HISAKI

I - C23C16/26 ; C01B31/02

SI - C23C14/06

TI - CARBON FILM AND ITS FORMATION

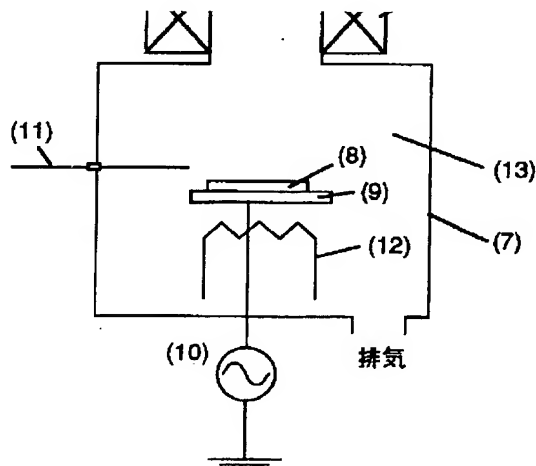
AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To improve film characteristics such as internal stress, hardness, wear resistance by executing plasma CVD by using gaseous hydrocarbon and rare gas of He, Ne, Zr, Kr, Xe or the like and, into the carbon film formed on a substrate, by incorporating rare gas atoms at a specified concn.

- SOLUTION: Into an amorphous carbon film partially contg. a crystal region according to need, at least one kind of atoms of He, Ne, Zr, Kr and Xe are incorporated at a concn. of 5 to 300 ppm. This film contains $\leq 30\%$ H, and, if required, Si, N, Ta, Ge, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru, O or the like is contained as well. This carbon film can be formed on a substrate applied with negative voltage of ≤ 100 deg.C by a plasma CVD method using rare gas and gaseous hydrocarbon. Moreover, on the part between the substrate and the carbon film, an intermediate layer composed of Si, Ti, Zr, Ge, Ru, Mo, W the mixture, oxide, nitride and carbide thereof or the like is formed by a sputtering method to enable the improvement of the adhesion of the carbon film.

ABV - 200006

ABD - 20000922

る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 He, Ne, Ar, Kr, Xeから選ばれる少なくとも一種の原子を被膜中に含有させたことを特徴とする炭素系被膜。

【請求項2】 前記炭素系被膜中の前記少なくとも一種の原子含有濃度が5~300ppmであることを特徴とする請求項1記載の炭素系被膜。

【請求項3】 前記炭素系被膜が非晶質炭素系被膜であることを特徴とする請求項2記載の炭素系被膜。

【請求項4】 前記炭素系被膜の少なくとも一部に結晶領域を含むことを特徴とする請求項3記載の炭素系被膜。

【請求項5】 前記炭素系被膜にSi, N, Ta, Ge, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru及び○から選ばれる少なくとも一種の原子が含有されていることを特徴とする請求項1乃至請求項4記載の炭素系被膜。

【請求項6】 前記炭素系被膜と基体との間に、中間層が形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項5記載の炭素系被膜。

【請求項7】 前記中間層がSi, Ti, Zr, Ge, Ru, Mo, Wの少なくとも1つあるいはこれらの混合物、または、これらの単体あるいは混合物の酸化物、窒化物、もしくは炭化物であることを特徴とする請求項1乃至請求項6記載の炭素系被膜。

【請求項8】 中間層上に形成される炭素系被膜原子のうち少なくとも一種の原子を前記中間層に混入しており、その原子が前記基体側から前記被膜側に向かって多くなっていることを特徴とする請求項1乃至請求項7記載の炭素系被膜。

【請求項9】 中間層膜が非晶質であることを特徴とする請求項1乃至請求項9記載の炭素系被膜。

【請求項10】 中間層膜中に含まれる水素濃度が30%以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項9記載の炭素系被膜。

【請求項11】 He, Ne, Ar, Kr, Xeから選ばれる少なくとも一種の希ガスと炭化水素ガスとを用いてプラズマCVD法により炭素系被膜を基体上に形成する炭素系被膜の形成方法において、前記被膜成膜時の基体の温度を100℃以下に維持することを特徴とする炭素系被膜の形成方法。

【請求項12】 前記基体に負の電圧を印加することを特徴とする請求項11記載の炭素系被膜の形成方法。

【請求項13】 前記炭素系被膜と前記基体の間に中間層を形成する際に、前記中間層の形成時に基体に負の電圧を基体に印加することを特徴とする請求項11あるいは請求項12記載の炭素系被膜の形成方法。

【請求項14】 前記中間層がスパッタ法により形成されていることを特徴とする請求項11乃至請求項13記載の炭素系被膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば基体上に形成される炭素系被膜及びその形成方法に関し、特に電気シェーバー刃、コンプレッサ用部品、印刷用マスク（スクリーン）、印刷用スキージの表面改質、薄膜ヘッド、弾性表面波素子の保護膜、絶縁膜をはじめ、耐摩耗性、耐食性を必要とする機械、化学、電子部材へ幅広く応用が可能な炭素系被膜及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素系被膜は、機械的特性及び化学的安定性等に優れているため、コーティング材料等として大きな期待を集めている。その被膜中に水素を取り込むことによって、炭素系被膜の機械的特性、化学的安定性等を向上させている場合がある。

【0003】一般的に、炭素系被膜においては膜中の水素濃度を变化させることで膜特性の制御は可能であるが、膜中の水素濃度が高くなると炭素系被膜の内部応力は低減され、基体と炭素系被膜との密着性の点では優れている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】然し乍ら、膜中の水素原子は、炭素原子と結合することで炭素原子の結合手を終端するため、膜中の炭素原子間における結合の形成を阻害し、膜硬度、耐摩耗性等の機械的特性が低下するという問題があった。

【0005】これに対して本発明者らは、炭素系被膜に希ガス原子（He, Ne, Ar, Kr, Xe等）を含有させることにより、膜特性（内部応力、硬度、耐摩耗性等）が向上することを見出した。

【0006】また、炭素系被膜の形成に際し、基体と炭素系被膜との間に中間層を形成することで密着性が向上することが知られているが、さらに中間層の材料や形成方法等を特定することでよりいっそう密着性が向上することを見出した。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の炭素系被膜は、He, Ne, Ar, Kr, Xeから選ばれる少なくとも一種の原子を被膜中に含有させたことを特徴とする。

【0008】前記炭素系被膜中の前記少なくとも一種の原子含有濃度が5~300ppmであることを特徴とする。

【0009】前記炭素系被膜が非晶質炭素系被膜であることを特徴とする。

【0010】前記炭素系被膜の少なくとも一部に結晶領域を含むことを特徴とする。

【0011】前記炭素系被膜にSi, N, Ta, Ge, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru及び○から選ばれる少なくとも一種の原子が含有されていることを特徴とする。

【0012】前記炭素系被膜と基体との間に、中間層が形成されていることを特徴とする。

【0013】前記中間層がSi, Ti, Zr, Ge, Ru, Mo, W

の少なくとも1つあるいはこれらの混合物、または、これらの単体あるいは混合物の酸化物、窒化物、もしくは炭化物であることを特徴とする。

【0014】中間層上に形成される炭素系被膜原子のうち少なくとも一種の原子を前記中間層に混入しており、その原子が前記基体側から前記被膜側に向かって多くなっていることを特徴とする。

【0015】中間層膜が非晶質であることを特徴とする。

【0016】中間層膜中に含まれる水素濃度が30%以下であることを特徴とする。

【0017】また、He, Ne, Ar, Kr, Xeから選ばれる少なくとも一種の希ガスと炭化水素ガスとを用いてプラズマCVD法により炭素系被膜を基体上に形成する炭素系被膜の形成方法において、前記被膜成膜時の基体の温度を100℃以下に維持することを特徴とする。

【0018】前記基体に負の電圧を印加することを特徴とする。

【0019】前記炭素系被膜と前記基体の間に中間層を形成する際に、前記中間層の形成時に基体に負の電圧を基体に印加することを特徴とする。

【0020】前記中間層がスパッタ法により形成されていることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、図1乃至図5に従って本発明の実施の形態を説明する。

【0022】図1は、本発明の炭素系被膜を形成する製造装置の概略構成図である。同図に示すように、真空チャンパー(7)の内部に、プラズマ発生室(4)と、基体(8)が設置されるべき反応室(13)とが形成され、プラズマ発生室(4)には、導波管(2)を介してマイクロ波発生装置(1)が接続されている。

【0023】前記導波管(2)とプラズマ発生室(4)の接続部にはマイクロ波導入窓(3)が設けられ、プラズマ発生室(4)にはプラズマ発生室(4)にArガス等の希ガスを導入するためのガス導入管(5)が接続されている。

【0024】また、プラズマ発生室(4)を包囲してプラズマ磁界発生装置(6)が設けられ、真空チャンパー(7)内の反応室(13)には、基体ホルダ(9)が設置されると共に、CH₄ガス等の炭化水素系ガスからなる材料ガス(反応ガス)を導入するためのガス導入管(11)が接続されている。また、基体ホルダ(9)には高周波電源(10)が接続され、さらに基体温度制御手段(12)が設けられている。

【0025】炭素系被膜中への希ガス原子の混入は、例えば炭化水素系ガスを材料に用いたプラズマCVD法における膜形成プロセスにおいて、材料ガスに希ガスを混合してガス導入管(11)から反応室(13)へ供給することにより行われる。このとき、後で詳述するように、材料ガスへ混合する希ガスの混合量を大きくすることによって、膜中における希ガス原子の含有濃度は大きくするこ

とができ、炭素系被膜の形成時の基体温度を制御することにより、その希ガス原子の膜中濃度をより良く制御することが可能である。

【0026】即ち、基体温度を低く維持することによって、希ガス原子の膜中濃度を大きくすることができ、一方基体温度を高く維持することによって、希ガス原子の膜中濃度を小さくすることができる。

【0027】以下、前述の装置を用いて、実施例1乃至実施例5について説明する。

<実施例1>

【希ガス原子を含有した水素化非晶質炭素系被膜の形成】先ず、基体ホルダ(9)上に基体(8)を取り付け、真空チャンパー(7)の内部を10⁻⁵~10⁻⁷Torrに排気する。次に、ガス導入管(5)からArガスを供給すると共に、マイクロ波発生装置(1)から2.45GHz、100Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室(4)内に形成されたプラズマを基体(8)表面に放射する。

【0028】ガス導入管(11)からはCH₄ガスを100sccmの一定量で供給し、そのガス導入管(11)から供給されたArガスは、プラズマの作用により活性化され、反応性の高いイオン、又は中性の活性状態となって、基体(8)の表面へ放射される。

【0029】また、これと同時に基体に発生する自己バイアス電圧が-50Vになるように高周波電源(10)から周波数が13.56MHzの高周波電力を投入する。

【0030】さらに、基体温度制御手段(12)により、基体の温度を100℃以下に保つように制御する。基体温度を100℃以下に保つように制御するのは、基体温度が100℃以上では膜中への十分なAr原子の混入量が得られないからである。

【0031】以上の工程により、Si基体上に膜厚約4000Åの水素化非晶質炭素系被膜が得られた。

【0032】次に、図2は前記の工程によって炭素系被膜を形成する場合におけるArガス流量と膜中Ar原子濃度との関係を示す図である。

【0033】尚、膜中のAr原子濃度は、炭素系被膜中への希ガス原子イオンのイオン注入等で作製された既知の希ガス原子濃度を有する標準サンプルにより校正された二次イオン質量分析法質量分析法(SIMS：一次イオンをサンプルに照射、エッチングを行いながら、表面からスパッタされる二次イオンの質量分析を行うことで、濃度分布の測定を行う方法)等により測定が可能である。

【0034】図2から、ガス導入管(11)からArガスを導入する際に、そのArガスの流量によって炭素系被膜中のAr原子濃度の制御が可能であることが分かる。

【0035】尚、この例においては、添加原子として、H(水素)がCH₄ガスの分解物として含まれている。

【0036】一方、図3は前記に示す工程によって炭素系被膜を形成する場合における炭素系被膜中のAr原子濃度と炭素系被膜の硬度、応力の関係を示す図である。図

子は膜中の炭素原子の移動を阻害するため、硬度、耐摩耗性が上昇する効果を奏する。

【0070】そして、希ガス原子は反応性が低いため、炭素系薄膜の機械的、電気的、化学的、光学的特性を制御するために膜中に添加されるSi、N、Ta、Ge、Cr、F、B、O、Ti、W、Mo、Ru等の原子とは化合しないため、斯かる原子を添加した炭素系被膜に対しても、該原子の添加により招来される効果（硬度、耐摩耗性の向上）を阻害することなく、本発明における希ガス原子含有の効果が同様に得られる。

【0071】また、基体と炭素系被膜の間に中間層を形成することで、炭素系被膜の基体に対する十分な密着性が得られる。

【0072】さらに、成膜時の基体の温度を100℃以下に維持することで、炭素系被膜に含まれる希ガス原子濃度が増加し、炭素系被膜の硬度を向上させつつ、しかもその炭素系被膜の内部応力の増加を低く抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る炭素系被膜を形成するための装置の概略構成図である。

【図2】本発明に係る炭素系被膜を形成する場合のAr流量と炭素系被膜中のAr濃度との関係を示す図である。

【図3】本発明に係る炭素系被膜を形成する場合のその被膜中Ar濃度と硬度、応力の関係を示す図である。

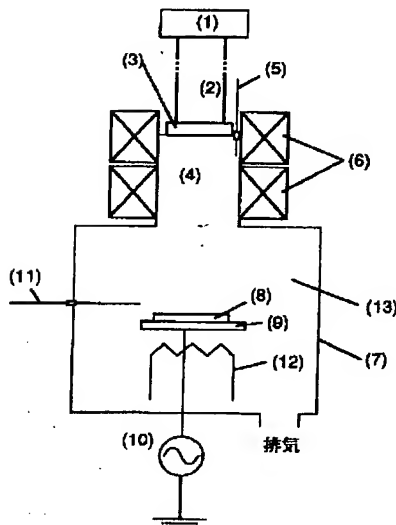
【図4】本発明に係る炭素系被膜中のAr濃度と摺動試験(500gの荷重をかけたアルミナボールで膜表面を摺動)による摩耗深さとの関係を示す図である。

【図5】本発明に係る炭素系被膜中のKr濃度と摺動試験(1000gの荷重をかけたアルミナボールで膜表面を摺動)による摩耗深さとの関係を示す図である。

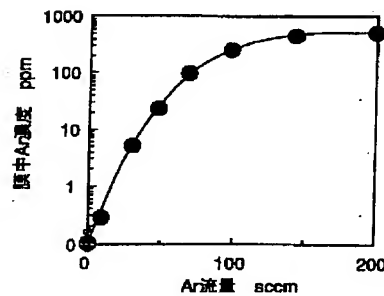
【符号の説明】

- 10 1 マイクロ波発生装置
- 2 導波管
- 3 マイクロ波導入窓
- 4 プラズマ発生室
- 5 ガス導入管
- 6 プラズマ磁界発生装置
- 7 真空チャンバー
- 8 基体
- 9 基体ホルダ
- 10 高周波電源
- 20 11 ガス導入管
- 12 基体温度制御手段
- 13 反応室

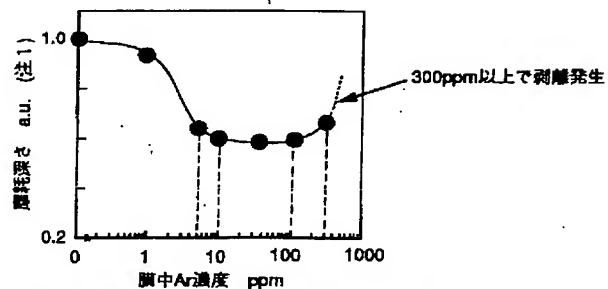
【図1】



【図2】

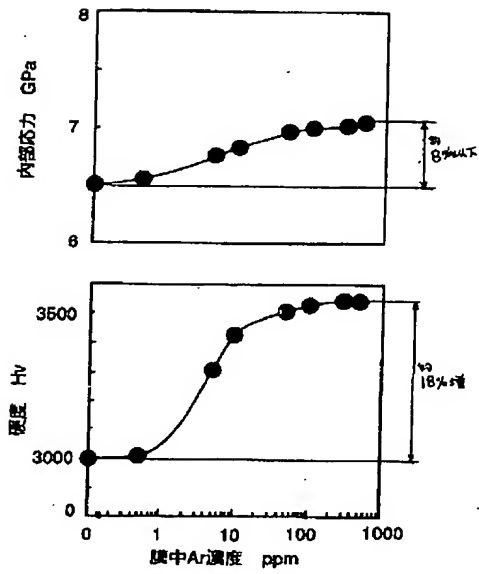


【図4】

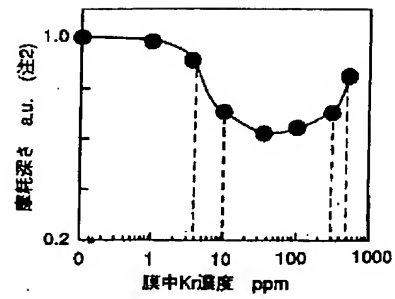


(注1) 膜中Ar濃度が0ppmの時の磨耗深さを1.0として正規化

【図3】



【図5】



(注2) 膜中Kr濃度が0ppmの時の膜厚を1.0として正規化

フロントページの続き

(72)発明者 堂本 洋一
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 樽井 久樹
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)